

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-275643

(43)Date of publication of application : 06.11.1989

(51)Int.Cl.

C08L 7/00

C08K 3/04

C08L 9/00

(21)Application number : 63-104344

(71)Applicant : ASAHI CARBON KK

(22)Date of filing : 28.04.1988

(72)Inventor : MIKAWA JUNICHI
SASAGAWA KENJI

(54) IMPROVED RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition improved in abrasion resistance without worsening its workability and heat build-up and desirable for tire treads or the like, by mixing a rubber with carbon black provided with a plurality of properties including surface activity.

CONSTITUTION: 100pts.wt. rubber selected from a natural rubber and a diene synthetic rubber is mixed with 40W120pts.wt. carbon black which can satisfy the requirements that a nitrogen adsorption specific surface area (N2SA) is 110W140m²/g, a compressive DBP absorption (24 MDBPA) is 80W120ml/100g, a $\Delta D50/Dst$ ratio is 0.60W0.85 (wherein $\Delta D50$ is the half width of a distribution of agglomerates, and Dst is the modal diameter of agglomerates) and an AHR ≥ 0.10 (wherein AHR is the ratio of the amount of superficial active hydrogen determined from the amount of H₂S formed when carbon black is reacted with sulfur at 350° C to that formed at 550° C). A rubber composition having improved high reinforcing property and high abrasion resistance can be obtained without causing worsening of heat build-up, lowering of workability, marked change in rubber properties, rising of cost, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-275643

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)11月6日

C 08 L 7/00
C 08 K 3/04
C 08 L 9/00

KCT

7731-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 改良ゴム組成物

⑯ 特 願 昭63-104344

⑰ 出 願 昭63(1988)4月28日

⑱ 発 明 者 三 河 順 一 新潟県新潟市並木町2391番地
 ⑱ 発 明 者 笹 川 謙 司 新潟県新潟市内野町1028番地1
 ⑲ 出 願 人 旭カーボン株式会社 新潟県新潟市鷗島町2番地
 ⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁 秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 改良ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. 天然ゴム及びジエン系合成ゴムよりなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム100重量部に対し、

(ア) 窒素吸着比表面積(N_2SA)が110
~140 m^2/g の範囲内であり、

(イ) 圧縮DBP吸油量(24M4DBPA)
が80~120 $ml/100g$ の範囲内であり、

(ウ) 凝集体分布の半価幅($\Delta D50$)対凝集体径の最頻値(D_{st})の比 $\Delta D50/D_{st}$
が0.60~0.85の範囲内であり、かつ

(エ) 不活性雰囲気下350℃及び550℃の温度でカーボンブラックと硫黄とを反応させることにより発生する硫化水素量から算出した表面活性水素量の350℃での値対550℃での値の比(AHR)が0.10以上であることを満足するカーボンブラックを40~120重量部配合してなることを

特徴とするゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、改良ゴム組成物、特に主としてタイヤトレッド等に使用される、作業性及び耐熱性を悪化させることなくいっそう耐摩耗性を改良したゴム組成物に関する。

(従来の技術)

近年、タイヤ等のゴム製品は、その使用条件がますます厳しくなっており、そのため耐摩耗性のいっそうの向上が望まれている。この場合、例えばタイヤでは、道路と接触し高い耐摩耗性能が要求されるトレッド部分の配合等にSAF級のカーボンブラックが使用されるのが通例である。これは、SAF級のカーボンブラックが比表面積が大きく、補強性が高く、耐摩耗性がすぐれていることによる。

従来のゴム配合組成物において、補強性、耐摩耗性のいっそうの向上を図るには、補強性充填剤であるカーボンブラックの配合量を増すか、プロ

特開平1-275643(2)

セソイル等の軟化剤を減量ないし除去するか、カーボンブラックをいっそう高い比表面積を有するものに変更するかなどの手法が採られている。(発明が解決しようとする課題)

よく知られているように、カーボンブラックの配合量を増加すると、ゴム組成物の発熱性が悪くなり、また配合ゴム粘度の上昇により作業性が低下する。一方、軟化剤を減量ないし除去すれば、弾性率、伸びなどのゴム物性が大幅に変化するだけでなく、配合ゴム粘度の上昇により作業性が低下する。

更に、カーボンブラックの変更については、従来、カーボンブラックの重要な特性値として比表面積と高次構造(ストラクチャー)があることがよく知られている。しかし、比表面積を大きくすると、補強性、耐摩耗性は向上するが、発熱性能が悪くなるとともにコストも上昇する。また、ストラクチャーを増大させても、補強性、耐摩耗性は向上するが、弾性率の大幅な変化、疲労性の低下などの問題が起こる。

比表面積(N_2SA)及びDBP吸油量(DBPA)又は圧縮後のDBPA(24M4DBPA)で示される高次構造(ストラクチャー)並びにカーボンブラックの最小分散単位である凝集体(アグリゲート)のサイズ分布の狭隘化(シャープ化)のほかに、特に前記狭隘化と相まってカーボンブラックの表面活性度を一定レベル以上に高めることにより、SAF級のカーボンブラックより低い比表面積でありながら、いっそう高い補強性を有することが可能となったカーボンブラックをゴムに配合することにより、従来のカーボンブラックと異なり、発熱性、作業性を大きく損なうことなく、耐摩耗性の向上効果を得ることができた。

この発明は、天然ゴムおよびジエン系合成ゴムよりなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム100重量部に対し、

(ア) 窒素吸着比表面積(N_2SA)が110～

140 m^2/g の範囲内であり、

(イ) 圧縮 DBP吸油量(24M4DBPA)が80～120 ㎖/100g の範囲内であり、

この発明は、発熱性能の悪化、作業性の低下、ゴム物性の大幅な変化、コストの上昇などの上記欠点を回避しながら、改良された高補強性、高耐摩耗性特性を有するゴム組成物を得ることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

カーボンブラックの配合量の増加又は軟化剤の減量ないし除去に伴う欠点は、ゴム配合技術上本質的な現象に基づく不可避なものであるもので、これらの方向での改良効果に、もはや多くは期待できないと考えられる。

したがって、本発明者らは、カーボンブラックの変更による改良効果を志向して、カーボンブラックの特性について種々の観点から検討を加えた結果、新たにカーボンブラックの表面活性度を含む数種の特性を具備するカーボンブラックを配合することにより顕著な改良効果を見いだすことができた。

すなわち、高耐摩耗性補強を与えるカーボンブラックにおける、従来周知の特性である凝集吸着

(ウ) 凝集体分布の半幅幅($\Delta D50$) 対凝集体径の最頻値(D_{st})の比 $\Delta D50 / D_{st}$ が0.60～0.85の範囲内であり、かつ

(エ) 不活性雰囲気下350℃及び550℃の温度でカーボンブラックと硫黄とを反応させることにより発生する硫化水素量から算出した表面活性水素量の350℃での値対550℃での値の比(AHR)が0.10以上であることを満足するカーボンブラックを40～120重量部配合してなることを特徴とするゴム組成物である。

この発明のゴム組成物に用いるゴムは、天然ゴム単独、ジエン系合成ゴム単独又は前記両ゴムから選ばれた少なくとも2種のゴムのブレンドゴムである。合成ゴムとしては、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリイソブレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPDM)等があげられる。

特開平1-275643(3)

(作 用)

カーボンブラックとしては、上記(ア)～(エ)の条件を満足することが必要である。(ア)の窒素吸着比表面積(N_2SA)は、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では耐摩耗性が低下し、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ を超すと発熱性の悪化及びムーニー粘度の増大が認められるので、 $110\sim 140\text{ m}^2/\text{g}$ とする必要がある。

(イ)の圧縮DBP吸油量を $80\sim 120\text{ ml}/100\text{ g}$ とする理由は、該吸油量が $80\text{ ml}/100\text{ g}$ 未満では耐摩耗性が低下し、 $120\text{ ml}/100\text{ g}$ を超すと耐摩耗性は向上するが、ムーニー粘度も増大し作業性が低下するためである。

次に(ウ)の条件である $\Delta D50/Dst$ 比を $0.60\sim 0.85$ とする理由は、この比が 0.85 を超えると耐摩耗性の低下が認められ、 0.60 未満では発熱性の悪化傾向が認められるからである。

最後に、(エ)の条件として表面活性水素量比(AHR)を 0.10 以上とする理由は、ARRが 0.10 より低くなると耐摩耗性向上の効果が認められなくなるからであり、ARRが 0.15 以上であること

が好ましい。

この発明において、カーボンブラックの配合量は、ゴム100重量部に対して $40\sim 120$ 重量部であるが、これは、 40 重量部未満では、この発明のカーボンブラックであっても十分な補強効果、耐摩耗性向上効果を示すことができず、 120 重量部を超えると耐発熱性の低下が大きすぎるからである。

なお、この発明のゴム組成物には、通常のゴム組成物と同様に、必要に応じ軟化剤、 ZnO 、ステアリン酸、架橋剤、加硫促進剤、老化防止剤等を適量配合することができる。

この発明のゴム組成物は、タイヤトレッド用として好適に適用され、特にトラックバス用、乗用車用及び悪路用ラジアルタイヤなどのラジアルタイヤに有効である。

(実施例)

以下、実施例、比較例及び参考例によりこの発明を更に詳細に説明する。

ここで、カーボンブラックの特性値は、以下の

方法により測定される。

・窒素吸着比表面積(N_2SA):ASTM D3037-84

B 法

・圧縮 DBP吸油量(24M4DBPA):ASTM D-3493

・凝集体分布:

遠心沈降法による凝集体の測定は、英国ジョイス・レーベル(Joyce-Loebel)社製ディスク・セントリフュージ(DISC CENTRIFUGE)を使用し、以下の方法で行った。

まず、試料カーボンブラックを精秤し、エタノール 20% 水溶液に加え、カーボンブラック濃度を 0.01 重量%にした後、超音波で 10 分間程度分散させ、これを試料溶液とした。ディスク・セントリフュージの回転数を 6000 rpm に設定し、試料溶液($0.25\text{ ml}\sim 1.00\text{ ml}$)を注射器でスピンドル液(2% グリセリン水溶液) 30 ml に注入し、一斉に遠心沈降させ、光電沈降法により凝集体径分布曲線を作成した。

半価幅($\Delta D50$)と最頻値(Dst)は、この凝集体径分布曲線から第1図に示すようにして求めた。

なお、図中最頻値における相対頻度(最高値)の高さHは同じ高さである。

・表面活性水素量比(AHR):

カーボンブラックのマトリックスゴムに対する表面活性度としては、一般に「活性水素」との関連で認識されている(出願人:株式会社ブリヂストン、特開昭61-207542号公報)。また、カーボンブラックの真比重値をもって表面活性度の代用特性とする考えもある(特公昭53-34149号、特開昭61-291636号、特開昭61-192468号公報)。

これらの「表面活性」の指標は、ゴムに対する補強に直接関与するカーボンブラック表面以外の情報をも包含しているゆいがある。

すなわち、 1000°C を超える高温で加熱されたカーボンブラックより離脱する水素は、表面に存在する水素のみならず、カーボンブラック粒子内部のグラファイト様微小結晶の再配列により離脱する水素をも包含している。また、カーボンブラックの真比重値については、カーボンブラック粒子の内部構造に関する情報の一部を反映するもので、

特開平1-275643(4)

表面の活性度を直接的に示すものとは考えられない。

本発明者らは、比較的低温域でカーボンブラックと硫黄とを直接反応させ、発生する硫化水素ガスの多寡をもってカーボンブラック表面の活性度とする新しい測定方法を見だし、この方法により測定された表面活性度が、ゴムに対するカーボンブラックの補強性に大きく寄与することを見いだした。

すなわち、不活性ガス雰囲気中で、カーボンブラックと硫黄の混合粉末を室温より10℃/分の速度で昇温し、350℃及び550℃に達した時点の生成硫化水素ガス量を、それぞれH₂S(350)、H₂S(550)としたとき、カーボンブラックの表面活性水素量比(AHR)は次のように定義される。

$$AHR = H_2S(350)/H_2S(550)$$

カーボンブラック表面の水素には、比較的低温で硫黄と反応するものと、比較的高温で反応するものが存在し、350℃以下の低温域で硫黄に対して反応性を示す水素量の比率が高いほどカーボ

ンブラックのゴムに対する反応性が高く、補強効果に寄与することを見だし、これによりこの発明を完成することができた。

「AHR 測定方法」

110℃で1時間乾燥した測定対象カーボンブラック約100mgと、純度99%以上の硫黄約10mgを乳鉢で軽く粉碎しながら均一に混合する。カーボンブラックと硫黄の混合物を石英ガラス製反応管(内径10mm、長さ150mm)に入れ、反応管内を真空ポンプで10トル以下に保ちながら管状電気炉により90~100℃に30分間保持し、室温まで放冷した後、窒素ガスを反応管に充填せしめ、その後反応管をガスサンプリング用ゴム栓で密封する。反応管を管状電気炉内で10℃/分の昇温速度で加熱し、350℃及び550℃にそれぞれ達した時点でガスクロマトグラフ用マイクロシリンジを用いて反応管のガスサンプリング用ゴム栓より反応管中から一定量のガスを採取し、採取ガス中の硫化水素濃度をガスクロマトグラフ(株式会社島津製作所製:GS-3BPP,カラム充填材:ポリフェニ

ルエーテル(ファイブリングス)、検出器PPD)を用いて測定する。

350℃及び550℃における硫化水素濃度をそれぞれH₂S(350)、H₂S(550)とすると、カーボンブラックの表面活性水素量比(AHR)は下記の通りに算出される。

$$AHR = H_2S(350)/H_2S(550)$$

参考例

カーボンブラックの製造

製造例について、添付図によって説明する。

第2図は、この発明のゴム組成物に使用されるカーボンブラックの製造に使用される一例の製造炉の縦断面図であり、第3図は第2図のA-A矢視における横断面図、第4図はB-B矢視における横断面図である。

円筒形状の燃焼室2(内径325mmφ、長さ550mm)と、前記燃焼室上流端中心に挿入位置の調節可能な水冷ジャケット8で保護された第1の原料油導入管9(内径12.5mm)と、前記燃焼室2の前半部に設けられた接線方向位置に中心を有する2

個の第1の空気導入管5、5'(内径115mmφ、燃料も導入可能)及び前記の第1の導入管とは独立した6個の放射状の第2の燃料導入管6、6'、7、7'、7a、7b(内径23mmφ)と、前記燃焼室2に同軸的に連結した最狭部径80mmφ、長さ150mmのベンチュリ部3と、前記ベンチュリ部3の最上流端より80mm下流の4個の放射状の配置に設けられた第2の原料油導入管(内径10mmφ)10、10'、11、11'と前記ベンチュリ部3に同軸的に連結した反応継続兼冷却室4(内径160mmφ、長さ2000mm)と、前記反応継続兼冷却室4の最下流端より挿入位置の調節可能な冷却水導入管12(内径10mmφ)と、前記反応継続兼冷却室4の後端部に90°の角度で連結された煙道13とからなる、全体を耐火物で被覆されたカーボンブラック製造炉1を用い、第1、第2の導入管からの空気及び燃料ガス(液化石油ガス)の供給条件、第1及び第2の原料油導入管からの原料油の供給条件、第1の原料油導入管先端の位置及び冷却水導入管の位置の選択によりN₂SA、圧縮DBP吸油量、ΔD50/D_{st}

特開平1-275643(5)

表 1

及びAHRの異なるファーネスカーボンブラックを製造した。

生成カーボンブラックのストラクチャーの制御は、通常実施されている方法、すなわち原料油中にアルカリ金属類を適宜添加することによって実施した。

使用原料油の物理化学特性を表1に、製造条件及び得られたカーボンブラックの物理化学特性を表2にまとめて示す。

比重 (JIS K 2249) (15/4°C)	1.1310	蒸留特性 (°C) [B.P. 202 (初留点)]
凝結度 (JIS K 2283) (50 °Cにおけるcat)	16.8	
水分 (JIS K 2275) (%)	0.3	
残留炭素 (JIS K 2270) (%)	9.5	
硫黄分 (JIS K 2273) (%)	0.5	10% 239
炭素量 (%)	90.2	30% 292
水素量 (%)	5.4	50% 339
BMCI*	160	

* BMCI: Bureau of Mines Correlation Index

表 2

カーボンブラック番号		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
製 造 条 件	原料油総吐出量 (ℓ/hr)	307	198	174	198	198	199	201	202	211	163
	第1導入口吐出量 (ℓ/hr)	31	30	26	20	30	—	20	30	211	163
	第2導入口吐出量 (ℓ/hr)	276	168	148	178	168	199	181	172	—	—
	導入口 No10	69	40	36	44	41	55	45	43	—	—
	No10'	69	41	38	45	42	54	46	43	—	—
	No11	69	43	37	45	43	45	45	43	—	—
	No11'	69	44	37	44	42	45	45	43	—	—
	第1、第2導入口距離 (mm)	100	100	100	100	100	—	50	100	100	200
	燃焼室導入LPG量 (kg/hr)	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
	燃焼室導入総空気量 (kg/hr)	1010	997	995	1006	1002	998	1005	1001	1002	1000
	冷却水噴霧位置 (12よりmm)	480	320	550	350	380	700	410	1250	650	1250
カ ー ボ ン ブ ラ ン ク 特 性	N ₂ SA (m ² /g)	114	132	139	134	133	132	133	132	130	143
	24MADBPA (m ² /100g)	101	83	98	118	99	99	98	97	95	90
	D _{st} (nm)	95	79	88	105	90	83	88	88	88	78
	ΔD50 (nm)	63	57	66	72	65	60	58	66	82	74
	ΔD50/D _{st}	0.66	0.725	0.75	0.69	0.72	0.725	0.655	0.75	0.935	0.95
	AHR	0.18	0.24	0.17	0.23	0.22	0.14	0.21	0.07	0.15	0.07

特開平1-275643(6)

カーボンブラック番号AないしGの7種類がこの発明に使用しうるものであり、HないしJの3種類はそれ以外のものである。

実施例1～7、比較例1～3

表1に示すカーボンブラックAないしJを用いて次に示す配合内容に従ってゴム組成物を調製した。

天然ゴム	80.0
BR01	20.0
カーボンブラック	50.0
プロセスオイル	8.0
ステアリン酸	2.0
亜鉛華	4.0
老化防止剤(IPP)	1.0
加硫促進剤	0.5
硫黄	2.5

ここでBR01は、日本合成ゴム社製シスポリブタジエンであり、老化防止剤(IPP)は、N-フェニル-N'-イソプロピルパーフェニレンジアミン、加硫促進剤は、N-オキシジエチレン-2-

ベンゾチアゾールスルフェンアミドである。

上記に従って調製したゴム組成物を145℃で30分間加硫し、ゴム物理性を試験した。結果を表3に示す。

この場合、ゴム物性の試験方法は、次に示す方法によった。

- ・ムーニー粘度試験：JIS K6300 - 1974に準じて行った。コントロールを100として指数で示し、値が小さいほど良い。
- ・耐摩耗性試験：ランボーン式摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し、下式によって算出した。

耐摩耗指数 =

$$\frac{\text{カーボンブラックH(SAF級)使用試験片の容積損失量}}{\text{供試試験片の容積損失量}} \times 100$$

指数が大きいほど耐摩耗性が良い。

- ・反発弾性指数：発熱性能試験は、ブリティッシュ・スタンダード903 : Part A8 : 1963に準じて行った反発弾性試験の結果から、下式によって算出した。

発熱性能指数 =

$$\frac{\text{供試試験片の反発弾性率}}{\text{カーボンブラックH(SAF級)使用試験片の反発弾性率}} \times 100$$

この値が大きいほど耐発熱性が良い。(発熱が小である。)

表 3

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
使用カーボンブラック	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J			
カーボンブラック (質量部)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
プロセスオイル (質量部)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ムーニー粘度指数	90	95	101	101	98	100	98	100	100	102			
耐摩耗性指数	103	103	107	111	107	104	105	104	100	101			
反発弾性指数	107	105	104	105	105	104	105	104	100	101			
ゴム物理性能													

特開平1-275643(7)

(発明の効果)

前記実施例1～7に示したように、この発明の条件に適合するカーボンブラックを使用したゴム組成物は、比較例1～3に示した従来のカーボンブラックを用いたゴム組成物に比べて耐摩耗性及び低発熱性にすぐれており、しかも加工性を損なうことがない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、凝集体径と相対頻度との関係を示すグラフ、

第2図は、この発明に使用されるカーボンブラックの製造に使用される一例の製造炉の縦断面図、

第3図は、第2図の製造炉のA-A矢視における横断面図、

第4図は、第2図の製造炉のB-B矢視における横断面図である。

2…燃焼室

4…反応継続兼冷却室

5、5'…空気導入管

6、6'、7、7'、7a、7b…燃料導入管

9…原料油導入管

10、10'、11、11'…原料油導入管

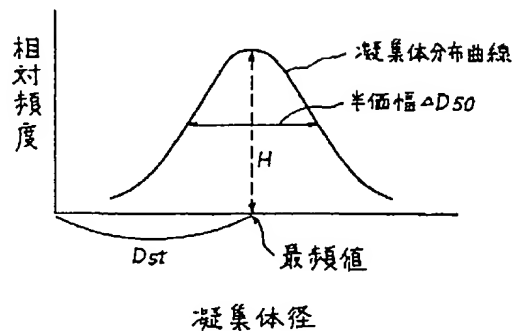
13…煙道

特許出願人 旭カーボン株式会社

代理人弁理士 杉 村 脩 秀

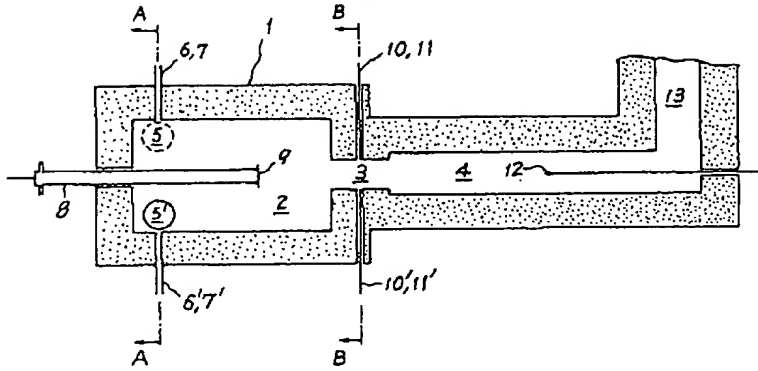
同 弁理士 杉 村 興 作

第1図

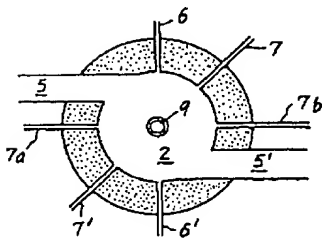


特開平1-275643(8)

第2図



第3図



第4図

